

Nanocluster mit Pentagonal-bipyramidalen Strukturelementen

*Synthese, Isolierung und Charakterisierung
von neuen Polyoxometallaten*

Der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld
vorgelegte Dissertation
zur Erlangung

des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

von

Syed Qaiser Nazir Shah

aus Lahore / Pakistan

Referent: Prof. Dr. Dr. h.c. mult. A. Müller

Korreferent: Prof. Dr. L. Weber

Tag der mündlichen Prüfung:

Die vorliegende Promotion entstand im Zeitraum von Januar 1998 bis März 2002 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld unter Anleitung von Prof. Dr. Dr. h.c. mult. A. Müller.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. mult. Achim Müller, danke ich für die Überlassung dieses interessanten Themas, für seine Anregungen und für die motivierenden Gespräche sowie für die Bereitstellung von Institutsmitteln.

Meinem zweiten akademischen Lehrer, Herrn Akad. Dir. Dr. E. Diemann, Herrn Dr. H. Bögge und Prof. Sabyasachi Sarkar (IIT, Kanpur, India) bin ich weit über das normale Maß hinaus für ihre ständige Diskussionsbereitschaft und rückhaltlose Unterstützung während der vergangenen Jahre zu großem Dank verpflichtet.

Mein Dank gilt auch Herrn Dr. A. Botar (Cluj, Rumänien) Herrn Dr. S.K. Das (Hyderabad, India), Dr. Paul Kögerler, Dr. Christian Beugholt, Dr. M. Koop, Herrn Dipl.-Chem. M. Baumann, Dipl.-Chem. A. Pohlmann, Frau Dipl.-Chem. E. Beckmann sowie Herrn E. Krickemeyer für gemeinsame Diskussionen in Bielefeld.

Für die Durchführung folgender Analysen bzw. Messungen danke ich im einzelnen Frau B. Michel (C,H,N-Analysen), Frau U. Stuphorn (UV-VIS-Messungen), Herrn Dr. M. Letzel (Massenspektrometrie), Herrn F. Hellweg, Herrn T. Tak (IR- und Ramanmessungen), sowie Herrn Dipl.-Chem. A. Berkle (Kalium- und Natriumanalysen).

Für die Durchführung der Strukturanalysen bin ich Herrn H. Bögge, Herrn M. Schmidtman und Dipl.-Chem B. Hauptfleisch zum Dank verpflichtet.

Darüber hinaus gilt mein besonderer Dank allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für die Kollegialität, freundliche Arbeitsatmosphäre und ständige Hilfsbereitschaft.

Besonderen Dank schulde ich zahlreichen Schüler- und Blockpraktikanten – insbesondere Herrn M. Grädler (MCSE) - für präparative Arbeiten im Rahmen verschiedener Praktika und Herrn Dr. C. Kuhlmann für die stets gute Zusammenarbeit und seine uneingeschränkte Hilfsbereitschaft.

*Meinen Eltern, meiner Frau und meinen Lehrern,
die mit mir soviel Geduld hatten.*

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Polyoxometallate - Eine Einführung.....	5
	2.1 Grundlagen der Polyoxometallat-Chemie.....	5
	2.1.1 Synthese.....	6
	2.1.2 Strukturprinzipien.....	7
	2.1.3 Reduktion von Polyoxomolybdaten.....	9
	2.2 Molybdänblau - Ein 200 Jahre altes Geheimnis wird gelüftet.....	10
	2.2.1 Das erste Bielefelder Riesenrad.....	10
	2.2.2 Ringerweiterung des Riesenrads.....	14
	2.3 Stark reduzierte Molybdänbraunverbindungen.....	16
	2.3.1 $\{Mo_{132}\}$ - Ein Prototyp der Keplerate.....	16
	2.4 Aufgabenstellung.....	18
3	Der Weg zum kristallinen Molybdänblau.....	19
	3.1 Molybdänblau mit Ascorbinsäure als Reduktionsmittel	19
	3.1.1 $Na_{15}[(MoO_3)_{154}H_{14}(H_2O)_{70}]_{0.5}[(MoO_3)_{152}H_{14}(H_2O)_{68}]_{0.5} \cdot ca. 400 H_2O$	20
	3.1.2 $Na_{16}[(MoO_3)_{154}(H_2O)_{62}(CH_3OH)_8H_{14}] \cdot ca. 400 H_2O \cdot ca. 10CH_3OH$	23
	3.1.3 $Na_{16}[(MoO_3)_{176}(H_2O)_{63}(CH_3OH)_{17}H_{16}] \cdot ca. 600 H_2O \cdot ca. 6 CH_3OH$	26
	3.2 Molekulares Wachstum innerhalb des ringförmigen Clusters.....	29
	3.2.1 $Na_{16}[(MoO_3)_{176}H_{16}(H_2O)_{80}]_{0.5}[\{(MoO_3)_{176}H_{16}(H_2O)_{80}\} \cdot ca. 250 H_2O$	30
	3.2.2 Strukturelle Eigenschaften	31
4	Größenvariation von Molybdän-Sauerstoff-Riesenkugeln	35
	4.1 Chemie des Kepleratsystems.....	38
	4.2 Ein Keplerat mit 30 Eisen-Zentren.....	41
	4.2.1 $[Mo_{78}Fe_{30}O_{279}(CH_3COO)_{15}(H_2O)_{91}] \cdot ca. 150 H_2O$	41
	4.2.2 Strukturelle Eigenschaften des $\{Mo_{78}Fe_{30}\}$ -Clusters.....	43
	4.2.3 Magnetismus vom $\{Mo_{78}Fe_{30}\}$ -Cluster.....	45
	4.3 Ein reduziertes Keplerat auf $\{OMo(H_2O)\}^{3+}$ Basis.....	49
	4.3.1 $[Mo_{102}O_{282}(H_2O)_{78}(CH_3COO)_{12}] \cdot 150 H_2O$	49
	4.3.2 Struktur und Eigenschaften des $\{Mo_{102}\}$ -Clusters	51
	4.3.3 Magnetische Eigenschaften des $\{Mo_{102}\}$ -Clusters	52
	4.4 Größenvariation der Molybdän-Sauerstoff-Riesenkugeln.....	55
5	Oligomerisation von Polyoxomolybdatclustern in der Gasphase	58
	5.1 Vorarbeiten und Stand der Forschung.....	58
	5.2 Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time of Flight Massen- spektrometrie (MALDI-TOF-MS) an großen Clustern	60
	5.3 Keplerate in der Gasphase.....	63
	5.3.1 Das Experiment.....	63
	5.3.2 $[Mo_{78}Fe_{30}O_{279}(CH_3COO)_{15}(H_2O)_{91}] \cdot ca. 150 H_2O$	64
	5.3.3 $[Mo_{102}O_{282}(H_2O)_{78}(CH_3COO)_{12}] \cdot ca. 150 H_2O$	65
	5.3.4 $(NH_4)_{42}[Mo_{132}O_{372}(CH_3COO)_{30}(H_2O)_{72}] \cdot ca. 300 H_2O \cdot ca. 10CH_3COONH_4$	66
	5.4 Probleme sowie Zukunft der Untersuchungen in der Gas-Phase	67

6	Zusammenfassung und Ausblick.....	69
7	Literatur.....	72
8	Methoden, Synthesen und Messdaten	77